

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-278971

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

C08G 63/85

(21)Application number : 2000-093997

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOYOSHI

**(54) POLYESTER PRODUCTION METHOD****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a production method of polyester which has an excellent color tone, few foreign matters in its polymer, and has an outstanding melt heat stability.

**SOLUTION:** When a trimethylene glycol ester of an bifunctional aromatic carboxylic acid and/or its low polymerizate or tetramethylene glycol ester of the carboxylic acid and/or its low polymerizate is subjected to a polycondensation reaction in the presence of a catalyst to produce a polyester, a reaction product obtained from previous reaction between a specific titanium compound and a phosphorus compound is used as this catalyst at the molar rate of (1/1)-(3/1).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-278971  
(P2001-278971A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 63/85

識別記号

F I  
C 0 8 G 63/85

データベース\* (参考)  
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-93997(P2000-93997)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000003001  
帝人株式会社  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 山本 智義  
愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会  
社松山事業所内

(74) 代理人 100077263  
弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

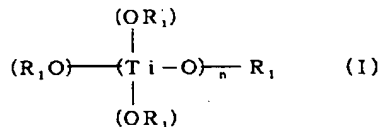
(57) 【要約】

【課題】 良好な色調を有し、ポリマー中異物も少なく  
熔融熱安定性に優れたポリエステルの製造方法を提供す  
ること。

【解決手段】 二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレ  
ングリコールエステルおよび/もしくはその低重合体ま  
たはテトラメチレングリコールエステルおよび/もしくは  
はその低重合体を、触媒の存在下重縮合反応させてポリ  
エステルを製造するに際し、該触媒として特定のチタン  
化合物とリン化合物とをモル比で (1/1) ~ (3/  
1) の割合で予め反応させて得られる反応生成物を使用  
する。

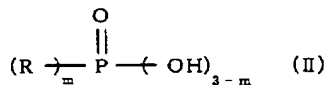
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／もしくはその低重合体またはテトラメチレングリコールエステルおよび／もしくはその低重合体を、チタン系重縮合触媒の存在下重縮合反応させて得られる、下記(a)～(b)の各要件を同時に満足するポリエステルを製造するに際し、該チタン系重縮合触媒として下記一般式(I)で表される化合物と、下記一般式(II)で表されるリン化合物とをリン／チタン原子換算のモル比で(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を、二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を構成する全酸成分を基準としてチタン原子換算\*

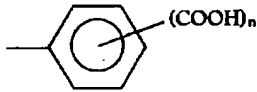


(R<sub>1</sub>は炭素数2～10個のアルキル基を、nは1～3の整数を示す。)

## 【化2】

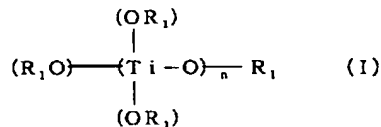


(Rは



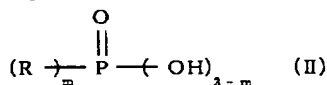
であり、かつn=0～3、m=1～2である。)

【請求項2】 チタン系重縮合触媒として、下記一般式※30



(R<sub>1</sub>は炭素数2～10個のアルキル基を、nは1～3の整数を示す。)

## 【化4】



(Rは



であり、かつn=0～3、m=1～2である。)

## 【化5】

\*で10～40mmol%添加することを特徴とする、ポリエステル製造方法。

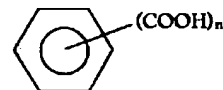
(a) 該ポリエステルを290℃、真空下で10分間溶融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した時のL値が80.0以上、b値が-2.0～5.0の範囲にあること。

(b) 実質的にコバルト成分を含まないこと。

【化1】

20※(I)で表される化合物と下記一般式(II)で表されるリン化合物とを反応させる以前の任意の段階で、あらかじめ、該一般式(I)化合物と下記一般式(III)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させてチタン化合物を得、次いで該チタン化合物と下記一般式(II)で表されるリン化合物とをリン／チタン原子換算のモル比で(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を用いる、請求項1記載の製造方法。

【化3】



(nは2～4の整数。)

(III)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、良好な色調を有し、異物が少なく、且つ熔融熱安定性の優れたポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエステル、特にポリトリメチレンレフタレートおよびポリブチレンレフタレートは、そ

の機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。

【0003】例えばポリトリメチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸とトリメチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとトリメチレングリコールとをエステル交換反応させるかまたはテレフタル酸とトリメチレンオキサイドとを反応させるしてテレフタル酸のグリコールエステルおよび/またはその低重合体を生成させ、次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重合反応させることによって製造されている。

【0004】この重合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステル品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリトリメチレンテレフタレートの重合触媒としては、アンチモン化合物が優れた重合触媒性能を有し、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から最も広く使用されている。

【0005】しかしながら、アンチモン化合物を重合触媒として使用した場合、得られたポリエステルは、時間にわたって連続的に溶融紡糸すると口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、溶融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程で毛羽や断糸などを発生するといった成形性の問題がある。

【0006】また、近年の環境意識の高まりの中で、アンチモンのような毒性の強い金属を触媒として使用することは微量であるにしても望ましくなく、特に、アンチモンを含有しないポリエステルが求められている。

【0007】該アンチモン化合物以外の重合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、該チタン化合物を使用した場合、得られたポリエステルは上記のような、口金異物堆積に起因する成形性の問題は解決できるが、ポリエステル自身が黄色く着色し、溶融熱安定性も悪いといった新たな問題が発生する。

【0008】このうち着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルに添加して黄味を抑えることが一般的に行われる。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色相は向上させることができるが、該コバルト化合物を添加することによってポリエステルの溶融熱安定性が低下し、ポリマーの分解も起こりやすくなるという問題があり、さらに、コバルト化合物は毒性も高く、前述の環境の観点からも使用しないことが好ましい。

【0009】また、他のチタン化合物として、特公昭48-2229号公報には水酸化チタンを、特公昭47-26597号公報には $\alpha$ -チタン酸を、それぞれ触媒として使用することが開示されている。しかしながら、前

者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方、後者の方法では $\alpha$ -チタン酸が変質し易いなど、その保存、取扱いが容易でなく、いずれも工業的に採用するのは適当な方法ではない。

【0010】また、特公昭59-46258号公報にはチタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物を、特開昭58-38722号公報にはチタン化合物と垂リン酸エステルとを反応させて得られた生成物を、それぞれ触媒として使用することが開示されている。確かに、この方法によれば色調は良くなり、さらに溶融熱安定性もある程度は向上しているものの、十分なだけではなく、さらなる改善が望まれている。

【0011】さらに、特開平7-138354号公報においてはチタン化合物とリン化合物との錯体を触媒とすることが提案されており、この方法によれば色調は良くなり、溶融熱安定性もある程度は向上するものの、十分なものではない。

【0012】なお、これらのチタン-リン系触媒はその触媒自身がポリエステルポリマー中の異物となることが多く、この問題についても解決されることが望まれている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、良好な色調を有し、異物が少なく溶融熱安定性に優れたポリエステルの製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の目的は、二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体を、チタン系重合触媒の存在下重合反応させて得られる、下記(a)～(b)の各要件を同時に満足するポリエステルを製造するに際し、該チタン系重合触媒として下記一般式(I)で表される化合物と、下記一般式(II)で表されるリン化合物とをリン/チタン原子換算のモル比で(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を、二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体を構成する全酸成分を基準としてチタン原子換算で10～40mmol%添加することを特徴とする、ポリエステルの製造方法により達成される。

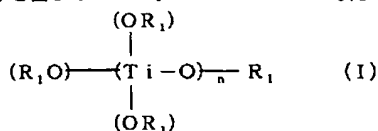
(a) 該ポリエステルの290℃、真空下で10分間溶融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した時のL値が80.0以上、b値が-2.0～5.

0の範囲にあること。

\*【0015】

(b) 実質的にコバルト成分を含まないこと。

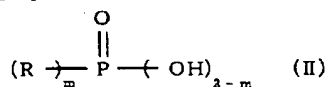
\*【化6】



(R<sub>1</sub>は炭素数2～10個のアルキル基を、nは1～3の整数を示す。)

【0016】

【化7】



(Rは



であり、かつn=0～3、m=1～2である。)

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の製造方法を詳細に説明する。本発明のポリステルを構成する二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体における二官能性芳香族カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等を挙げることができ、特にテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸であることが好ましい。

【0018】上記の二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体はいかなる方法によって製造されたものであってもよいが、通常、二官能性芳香族カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とトリメチレングリコールまたはテトラメチレングリコールまたはそれらのエステル形成性誘導体とを加熱反応させることによって製造される。

【0019】例えばポリトリメチレンテレフタレートの前原料であるテレフタル酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体について説明すると、テレフタル酸とトリメチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステ

ルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるかまたはテレフタル酸にトリメチレンオキシドを付加反応させる方法が一般に採用される。

【0020】なお、上記の二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体には、本発明の効果が実質的に損なわれない範囲内、具体的には全酸成分を基準として10モル%以下、好ましくは5モル%以下の範囲で共重合可能な他成分が含まれていてもよい。

【0021】好ましく用いられる共重合可能な他成分としては、酸成分として、例えば、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などの脂肪族、脂環式の二官能性ジカルボン酸、グリコール成分として、例えば、構成炭素数が2個以上のアルキレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールSのような脂肪族、脂環式、芳香族のジオール化合物およびポリオキシアルキレングリコール、ヒドロキシカルボン酸として、例えば、β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸などを挙げることができ、これらは、一種を単独で用いても、二種以上を併用しても、上記の共重合範囲内であれば問題は無い。

【0022】本発明の製造方法においては、チタン系触媒の存在下、二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を重縮合反応させてポリエステルを得るが、その際、該重縮合触媒として下記一般式(1)で表される化合物と、下記一般式(11)で表されるリン化合物とをリン/チタン原子換算のモル比が(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を、二官能性芳香族カルボン酸のエチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を構成する全酸成分を基準としてチタン原子換算で10～40mmol%添加することが必要である。

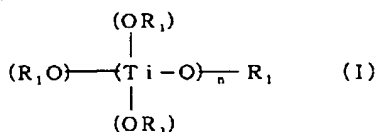
【0023】

【化8】

10

30

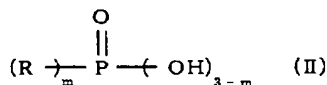
40



(R<sub>1</sub>は炭素数2～10個のアルキル基を、nは1～3の整数を示す。)

【0024】

【化9】



(Rは



であり、かつn=0～3、m=1～2である。)

【0025】一般式(1)にて表される化合物(以下、単に化合物(1)と略記することがある。)としては、例えば、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシドなどのチタンテトラアルコキシドや、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどを挙げることができるが、なかでも本発明において使用されるリン化合物との反応性の観点からチタンテトラアルコキシドを用いることが好ましく、特にチタンテトラブトキシドが好ましい。

【0026】また、化合物(1)と反応させる、一般式(11)で表される化合物(以下、単に化合物(11)と略記することがある。)としては、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ピフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、ビス(2-カルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(2,4-ジカルボ

キシフェニル)ホスホン酸、ビス(2,5-ジカルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(2,6-ジカルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(3,5-ジカルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(2,3,4-トリカルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(2,3,5-トリカルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(2,3,6-トリカルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(2,4,5-トリカルボキシフェニル)ホスホン酸、ビス(2,4,6-トリカルボキシフェニル)ホスホン酸等を挙げることができ、特にフェニルホスホン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸を用いることが好ましい。

【0027】なお、化合物(1)と化合物(11)とを反応させる場合には、例えば、溶媒中に化合物(11)の一部または全部を溶解した後、該溶媒に化合物(1)を滴下し、0℃～200℃の温度で30分間以上反応させれば良い。このとき反応圧力は特に制限はなく、加圧下、常圧下、減圧下のいずれでも行うことができるが、常圧で充分である。

【0028】さらに溶媒としては、化合物(11)の一部または全部を溶解し得るものであればいずれも使用することができ、例えば、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、キシレン等を好ましく用いることができるが、特に、該最終的に得ようとするポリエステルを構成しているグリコール成分を溶媒として反応させることが、溶液中で反応させることが望ましい。

【0029】この反応において、化合物(1)と化合物(11)との反応割合は、リン/チタン原子換算のモル比で、(1/1)～(3/1)とする。該モル比が1/1を越える、すなわち化合物(1)の割合が多すぎると、得られるポリエステルの色相が悪化し、さらに耐熱安定性も低下する。一方、該モル比が3/1未満である、すなわち化合物(1)の割合が少なすぎると、重縮合反応が進みにくくなる。該モル比は好ましくは、(1.5/1)～(2.5/1)である。

【0030】本発明の製造方法においては、上記の方法によって得られた反応生成物をチタン系重縮合触媒として、二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび/またはその低重合体に添加して重縮合反応させるが、該反応生成物は、二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエ

テルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を構成する全酸成分を基準として、チタン原子換算で10～40mmol%添加する。該添加量が10mmol%未満であると、重縮合反応が十分進まず、所望の重合度のポリエステルが得られないか、もしくは重縮合反応が非常に遅くなるため製造効率上好ましくない。一方、40mmol%を越えると得られたポリエステルの色相、特に黄味が増し、使用に供することのできる成形物が得られない。

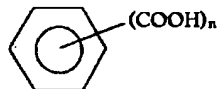
【0031】また、その添加時期は、二官能性芳香族カルボン酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体もしくはテトラメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体の重縮合反応を開始する以前の任意の段階であればよく、さらに、その添加方法は従来公知の任意の方法をいずれも採用することができ、例えば、触媒の溶液またはスラリーを第一段階反応終了後に反応系内へ添加する方法等を挙げることができる。

【0032】なお、触媒として用いる反応生成物は、化合物(1)と化合物(11)とを反応させて得たあと、ポリエステルの重縮合反応触媒としてそのまま使用しても、アセトンなどによって再結晶・精製してから用いてもどちらでもよい。

【0033】さらに、本発明の製造方法においては、化合物(1)と化合物(11)とを反応させる以前の任意の段階で、あらかじめ、該化合物(1)と下記一般式(11)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させてチタン化合物を得、次いで該チタン化合物と化合物(11)とをリン／チタン原子換算のモル比で(1/1)～(3/1)で反応させて得られる化合物を、重縮合触媒として用いると、更に得られたポリエステルの色相が向上するので好ましい。

【0034】

【化10】



(nは2～4の整数。)

(III)

【0035】ここで、該一般式(11)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物(以下、単に化合物(11)と略記することがある。)として、具体的には、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物を好ましく用いることができ、特にチタン化合物との反応性や、触媒として用いた場合のポリエステルとの親和性の観点からトリメリット酸を用いることが好ましい。

【0036】化合物(1)と化合物(11)とを反応させる場合には、溶媒に化合物(11)の一部または

全部を溶解し、化合物(1)を滴下し、0℃～200℃の温度で30分以上反応させれば良い。この際の反応圧力は特に制限はなく、常圧で充分である。なお、溶媒としては、化合物(11)の一部または全部を溶解し得るものであれば任意に使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、キシレン等が好ましい。

【0037】この反応における化合物(1)と化合物(11)とのモル比は広い範囲を採ることができるが、化合物(1)の割合が多すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりする傾向があり、逆に該化合物(1)が少なすぎると重縮合反応が進みにくくなる傾向があるため、化合物(1)と化合物(11)との反応割合は、モル比で(2/1)～(2/5)とすることが好ましい。この反応によって得られる反応生成物は、そのまま前述の化合物(11)と反応させても、アセトンなどによって再結晶・精製した後、化合物(11)と反応させてもどちらでもよい。

【0038】上述の製造方法によって得られるポリエステルは、ハンター型色差計より得られるL値が80.0以上、b値が-2.0～5.0の範囲にある。ここで、該L値が80.0未満である場合、白度が低くなるため使用に供することができる成形物が得られない。また、b値が-2.0未満であると、黄味は少ないが、青味が増し、一方、5.0を越えると黄味が強くなるため、同様に使用に供することができる成形物が得られない。該L値は好ましくは82以上、特に好ましくは83以上であり、該b値の好ましい範囲は-1.0～4.5、特に好ましくは0.0～4.0である。

【0039】なお、本発明におけるL値およびb値は、以下の方法に従って測定を行った。すなわち、該ポリエステルの290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。

【0040】また、製造するポリエステルは平均粒子径3μm以上の異物の含有量が500ヶ/g以下であることが好ましい。該含有量が500ヶ/g以下であると、熔融成形時におけるフィルター詰まりや熔融紡糸時のバック圧上昇が格段に抑制される。該含有量は、特に好ましくは400ヶ/g以下である。

【0041】さらに、製造するポリエステルは、250℃、窒素雰囲気下における15分間の加熱熔融後の主鎖切断数が4.0eq/ton以下であることが望ましい。該主鎖切断数が4.0eq/ton以下であると、熔融成形時の劣化が格段に抑制されるため、成形物の力学特性や色相なども向上する。

【0042】また、製造するポリエステルは実質的にコバルト原子を含まない。コバルト原子を含むポリエステルは、熔融熱安定性が低く、分解が起こりやすくなるという問題がある。なお、ここで“実質的に”とは、該コバルト原子を、整色剤もしくは重縮合触媒としては含有していないことを意味する。

【0043】本発明において製造するポリエステルの固有粘度は0.55～1.0の範囲にあることが好ましい。該固有粘度がこの範囲内にあると、得られるポリエステルを熔融成形して得た成形物の強度も十分にあり、且つ熔融粘度も高くなり過ぎて、熔融成形そのものが困難となる。該固有粘度のさらに好ましい範囲は、0.60～0.90であり、特に好ましくは0.62～0.80である。

【0044】なお、本発明の製造方法においては、必要に応じてトリメチルホスフェートなどの安定剤をポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤その他の添加剤などを配合してもよい。

【0045】さらに、ポリエステルのカラーを微調整するためにはポリエステルの製造段階においてアゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機青色顔料や無機青色顔料などの整色剤を添加することができる。なお、本発明の製造方法においては、当然のことながら毒性を有する金属であるコバルト等を含む無機青色顔料は整色剤としては用いないので、得られるポリエステルは実質的にコバルトを含まないものとなる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に\*30

$$\text{主鎖切断数 (eq/ton)} = \left\{ \left( \frac{IV_1}{3.07 \times 10^{-4}} \right)^{-130} - \left( \frac{IV_0}{3.07 \times 10^{-4}} \right)^{-130} \right\} \times 10^{-6}$$

【0052】（ただし、 $IV_0$ は熱処理前の固有粘度、 $IV_1$ は熱処理後の固有粘度を示す）

【0053】（5）紡糸口金異物：成形性の指標として、得られたポリエステルのチップとなし、これを250℃で溶融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、600m/分で2日間紡糸し、口金異物の高さを測定した。この高さが大きいほどベンディングが発生しやすく、成形性に劣るポリマーであることを示す。

【0054】（6）ポリマー中粗大粒子含有量：ポリマー100mgをヘキサフルオロイソプロパノール20mlに溶解し、その溶液を目開き3μm、直径2.5cmのポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルター（ADVANTEC社製「T300A」）を用い、25℃、20kPaにて濾過し、フィルター上に捕捉された粗大粒子の数を光学顕微鏡によりカウントし、ポリマー1gあたりの含有量に換算した。

\*説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。ただし上述の通り色相、異物数、熔融熱安定性の測定については、本実施例記載の方法で実施する必要があることはいうまでもない。なお、実施例中の部および%は、特別な記載がない限り重量部および重量%を表す。

【0047】（1）固有粘度：常法に従い、35℃のオルソクロロフェノール溶液で測定した値から求めた。

【0048】（2）色調：得られたポリマーを290℃、真空下で10分間溶融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定し、ハンターのL、b値を得た。L値は明度を示し数値が大きいほど明度が高いことを示し、b値はその値が大きいほど黄色の度合いが大きいことを示す。

【0049】（3）チタン含量：触媒化合物中のチタン濃度は、リガク社製蛍光X線測定装置3270を用い、常法に従って測定を行った。

【0050】（4）熔融熱安定性（主鎖切断数）：ポリエステルペレットを外形10mm×内径8mm×長さ250mmのガラス試験管に入れ、窒素雰囲気下で250℃のバス中に15分間浸漬し、試験前後の固有粘度差より、ポリエステルポリマー1トンあたりのポリエステル主鎖の切断数（当量）を求めた。主鎖切断数は下記式より求められる。

【0051】

【数1】

【0055】【実施例1】

（1）触媒（A）の調製：トリメチレングリコール2.5部に無水トリメリット酸0.8部を溶解した後チタニテトラブトキシド0.7部（無水トリメリット酸に対して1/2モル）を滴下し、空气中常圧下80℃に保持して60分間反応熟成せしめた。その後常温に冷却し、アセトン15部を加え、析出物をNo.5ろ紙で濾過し、100℃で2時間乾燥せしめた。チタン含有量は11.5重量%であった。また、トリメチレングリコール13.1部にフェニルホスホン酸3.6部を120℃で10分間溶解した。このトリメチレングリコール溶液13.4.5部にさらにトリメチレングリコール4.0部を加えた後、上記チタン化合物5.0部を溶解させ、120℃で60分間攪拌し、白色スラリーを得た。この溶液のチタン含量は0.3%であった。

【0056】（2）ポリエステルの製造：テレフタル酸166部とトリメチレングリコール92部とを常法に従



ってエステル化反応させ、次いで得られた生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として上記操作で得られた触媒(A)スラリー0.95部(テレフタル酸ジメチルに対して、チタン原子換算で20mmol%)および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002部加え、温度250℃、常圧で30分、更に4.0kPaの減圧下で15分反応を進行させた後、系内を徐々に減圧にし、攪拌下110分間反応させた。最終内温は250℃、最終内圧は49.3Paであり、得られたポリトリメチレンテレフタレート(PTT)の固有粘度は0.68、0であった。結果を表1に示す。

【0057】[実施例2~5、比較例1~4] 実施例1のポリエステル(PEE)の製造において、リン/チタンのモル比、触媒添加量を表1記載のように変更したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0058】[実施例6]

(1) 触媒(B)の調製: トリメチレングリコール153部にフェニルホスホン酸5.0部を120℃で10分間溶解した。このトリメチレングリコール溶液134.6部に、チタンテトラブトキシド3.4部を滴下し、120℃で60分間攪拌し、白色スラリーを得た。このスラリーのチタン含量は0.3%であった。

(2) ポリエステルの製造: 実施例1のポリエステルの製造において、触媒として、上記の操作により得られた触媒(B)を用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0059】[実施例7]

ポリエステル(PEE)の製造: テレフタル酸ジメチル194部、トリメチレングリコール152部及び酢酸カルシウム0.12部を精留塔付き反応槽に投入し、常法に従ってエステル交換反応を行い、理論量のメタノールを留出させた後、リン酸0.09部を加え、第一段階の反応を終了した。次いで反応生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として、実施例1の操作により得られた触媒(A)溶液3.2部(テレフタル酸ジメチルに対して、チタンとして20mmol%)、および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002部加え、温度250℃、常圧で30分、更に4.0kPa減圧下で15分反応を進行させた後、系内を徐々に減圧にし、攪拌下110分間反応させた。最終内温は250℃、最終内圧は49.3Paであり、得られたポリトリメチレンテレフタレート(PTT)の固有粘度は0.678であった。ポリマーの色調および溶融熱安定性を表1に示す。

【0060】[比較例5] 実施例1のポリエステルの製造において、触媒としてチタンテトラブトキシドのみを用い、該触媒の添加量をテレフタル酸ジメチルに対してチタン原子換算で20mmol%となるよう溶液の濃度および添加量を調整したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0061】[実施例8]

ポリエステル(PEE)の製造: 実施例7のポリエステルの製造において、触媒として、実施例6の操作により得た触媒(B)溶液を添加したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0062】[実施例9]

(1) 触媒(C)の調製: テトラメチレングリコール2.5部に無水トリメリット酸0.8部を溶解した後チタンテトラブトキシド0.7部(無水トリメリット酸に対して1/2モル)を滴下し、空气中常圧下80℃に保持して60分間反応熟成せしめた。その後常温に冷却し、アセトン15部を加え、析出物をNo.5ろ紙で濾過し、100℃で2時間乾燥せしめた。チタン含有量は11.5重量%であった。また、テトラメチレングリコール131部にフェニルホスホン酸3.6部を120℃で10分間溶解した。このトリメチレングリコール溶液134.5部にさらにテトラメチレングリコール40部を加えた後、上記チタン化合物5.0部を溶解させ、120℃で60分間攪拌し、白色スラリーを得た。この溶液のチタン含量は0.3%であった。

(2) ポリエステルの製造: テレフタル酸166部とテトラメチレングリコール109部とを常法に従ってエステル化反応させ、次いで得られた生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として上記操作で得られた触媒(A)スラリー0.95部(テレフタル酸ジメチルに対して、チタン原子換算で20mmol%)および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002部加え、温度250℃、常圧で30分、更に4.0kPaの減圧下で15分反応を進行させた後、系内を徐々に減圧にし、攪拌下110分間反応させた。最終内温は250℃、最終内圧は49.3Paであり、得られたポリブチレンテレフタレート(PBT)の固有粘度は0.700であった。結果を表1に示す。

【0064】[比較例6]

(1) 触媒(D)の調整: トリメリット酸0.80部をエタノールに溶解した後、チタンテトラブトキシドを0.64部を滴下し、空气中常圧の下80℃で保持して60分間熟成反応させた。反応熟成後常温に冷却し、アセトン15部を加え、沈殿を濾取した。この析出物のチタン含量は12%であった。

(2) ポリエステルの製造: 実施例1のポリエステルの製造において、触媒として、上記の操作により調整した触媒(D)を用い、該触媒の添加量をテレフタル酸に対してチタン原子換算で20mmol%となるよう触媒溶液の濃度および添加量を調整したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0065】[比較例7]

(1) 触媒(E)の調製: 実施例1記載の方法において、フェニルホスホン酸3.6部から代えて垂リン酸フェニル3.6部を用いたこと以外は同様の操作を行って触媒を調製し、白色スラリーを得た。このスラリーのチ

タン含量は0.3%であった。

(2) ポリエステルの製造：実施例1のポリエステル  
の製造において、触媒として上記の操作により得られた触  
媒(E)スラリー3.2部(テレフタル酸に対して、チ  
タンとして20mmol%)を用いたこと以外は同様の  
操作を行った。結果を表1に示す。

【0066】〔比較例8〕実施例1のポリエステルの製\*

\* 造において、触媒として三酸化アンチモンを用い、該触  
媒の添加量を25mmol%としたこと以外は同様の操  
作を行った。結果を表1に示すが、口金異物の堆積が著  
しかった。

【0067】

【表1】

|      | 触媒                             |                  | 生成ポリマー特性       |      |     |                   |                    | 成形性                  |
|------|--------------------------------|------------------|----------------|------|-----|-------------------|--------------------|----------------------|
|      | Ti/Ta<br>モル比                   | 触媒添加量<br>(mmol%) | 固有粘度<br>(dl/g) | 色調   |     | 主鎖切断数<br>(eq/ton) | 異物数<br>( $\mu$ /g) | 口金異物高さ<br>( $\mu$ m) |
|      |                                |                  |                | L    | b   |                   |                    |                      |
| 実施例1 | 2.0                            | 20               | 0.680          | 88.0 | 1.2 | 2.7               | 290                | 7                    |
| 実施例2 | 1.0                            | 20               | 0.679          | 87.2 | 1.5 | 3.2               | 310                | 8                    |
| 実施例3 | 3.0                            | 20               | 0.681          | 88.2 | 0.9 | 2.4               | 340                | 5                    |
| 実施例4 | 2.0                            | 10               | 0.680          | 87.3 | 1.8 | 2.5               | 280                | 8                    |
| 実施例5 | 2.0                            | 30               | 0.680          | 87.2 | 2.0 | 3.7               | 370                | 9                    |
| 実施例6 | 2.0                            | 20               | 0.679          | 86.5 | 3.0 | 2.9               | 350                | 7                    |
| 実施例7 | 2.0                            | 20               | 0.678          | 87.0 | 3.2 | 3.5               | 400                | 8                    |
| 実施例8 | 2.0                            | 20               | 0.680          | 87.1 | 3.8 | 3.8               | 400                | 7                    |
| 実施例9 | 2.0                            | 20               | 0.700          | 89.0 | 1.1 | 2.9               | 290                | 6                    |
| 比較例1 | 0.5                            | 20               | 0.680          | 85.1 | 7.9 | 5.6               | 450                | 12                   |
| 比較例2 | 3.5                            | 20               | 反応進まず          |      |     |                   |                    |                      |
| 比較例3 | 2.0                            | 5                | 反応進まず          |      |     |                   |                    |                      |
| 比較例4 | 2.0                            | 45               | 0.679          | 83.8 | 7.5 | 4.9               | 560                | 15                   |
| 比較例5 | —                              | 20               | 0.680          | 82.3 | 9.9 | 5.9               | 730                | 7                    |
| 比較例6 | —                              | 20               | 0.681          | 84.0 | 6.2 | 5.3               | 580                | 9                    |
| 比較例7 | 2.0                            | 20               | 0.680          | 84.2 | 6.8 | 3.6               | 550                | 10                   |
| 比較例8 | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 25               | 0.679          | 84.4 | 0.5 | 3.5               | 380                | 52                   |

【0068】

【発明の効果】本発明の方法によれば、色調に優れ、ポ  
リマー中異物が少なく、かつ熔融熱安定性に優れたポリ  
エステルを製造することができ、さらに得られたポリエ※

※ステルは長時間紡糸しても口金異物の発生量が非常に少  
なく成形性に優れているといった効果をも奏するもので  
ある。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB05 AC01 AC02 AD01  
AE02 AE03 BA03 BA04 BA05  
BA10 BB03A BB13A BD04A  
BH02 CB05A CB06A CB10A  
CC05A CC09 CE01 CF03  
DB10 HA01 HA02 HB01 HB02  
HD07 JB131 JC541 JC591  
JF251 KE02 KE06 KE09